

Все вещества — прозрачные, бесцветные жидкости. Результаты анализа на содержание в них углерода, водорода и активного кислорода (для перэфиров) хорошо согласуются с соответствующими величинами, рассчитанными по формулам.

Львовский политехнический институт

Поступила
11.XII.1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Ван Чин-сян, Канд. дис., Львов, 1972.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 6122—73 Деп. от 14 мая 1973 г.

УДК 541.124/128

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С ОЗОНОМ

Н. И. Кобозев, Г. И. Емельянова, Л. Ф. Атякшева

Изучено взаимодействие озона с сахарным углем в интервале от 80 до —120° С. Исследование проводили в динамических условиях с использованием озono-кислородных смесей, содержащих 1—5% О₃.

Основным процессом в изученном интервале температур является необратимая хемосорбция озона. Изобары сорбции носят экстремальный характер с минимумом, соответствующим поглощению при температуре, близкой к 0° С. Максимальные величины хемосорбции превышают 0,6 г О₃/г угля, однако десорбировать озон с поверхности угля не удалось во всем изученном интервале температур. В результате многократного повторения опытов на одном и том же образце последний заметно дезактивируется и после пяти-шестикратной обработки практически перестает поглощать озон. Причина дезактивации, на наш взгляд, — уменьшение числа активных центров на поверхности угля в ходе процесса за счет окисления дефектных атомов решетки. Кроме того, образующиеся на поверхности продукты деструкции могут затруднять подход молекул озона к активным центрам угля.

Кинетика процесса хемосорбции озона во всем изученном интервале температур описывается уравнением Еловича

$$dg/d\tau = ae^{-\alpha g},$$

где g — количество вещества, адсорбирующегося за время τ ; a и α — константы.

Обработка экспериментальных данных позволила рассчитать параметры уравнения Еловича.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
12 XII.1972

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 6121—73 Деп. от 14 мая 1973 г.

УДК 536.7

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА В СИСТЕМЕ $GdCl_3 - LiCl$

Ю. Б. Патрикеев, Г. И. Новиков, Н. В. Бадовская

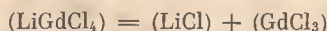
Изотермическим вариантом метода «точек кипения» измерено давление насыщенного пара в системе $GdCl_3 - LiCl$ для составов 10,27; 25,08; 37,78; 46,12; 72,76 мол. % $GdCl_3$ в интервале 1000—1150° С. Получены уравнения для общего давления насыщенного пара типа

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B.$$

Коэффициенты этого уравнения приведены ниже:

Мол. % $GdCl_3$	Мол. % $LiCl$	A	B
10,27	89,73	8671,05	8,1267
25,08	74,92	8593,56	7,9358
37,78	62,22	9785,96	8,6066
46,12	53,88	9407,49	8,2158
72,76	27,24	11113,89	9,1431

Определен брутто-состав пара методом анализа конденсатов. Рассчитаны парциальные давления всех компонентов пара, включая комплексную форму. Определена константа диссоциации процесса



и вычислены термодинамические характеристики ΔH_T° и ΔS_T° диссоциации пареообразного комплексного соединения LiGdCl_4 , равные 55,360 кал/моль, 27,73 э.е. соответственно.

Научно-исследовательский и проектный
институт редкометаллической промышленности
Москва

Поступила
14.XII.1972

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 6114—73 Дец. от 14 мая 1973 г.

УДК 541.121:536.7:542.61

О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ СИСТЕМЫ АЗОТНАЯ КИСЛОТА — ВОДА — ТРИБУТИЛФОСФАТ

*Е. А. Белоусов, А. А. Аловяйников, Л. Ю. Захаров,
В. Э. Боcharов, В. Е. Миронов*

Изучена экстракция азотной кислоты неразбавленным трибутилфосфатом. В интервале концентраций HNO_3 в равновесной водной фазе 3,0—8,0 моль/л определены константа распределения молекулярной формы кислоты между двумя фазами, константа ее сольватации в органической фазе и общая константа экстракции. Показано, что в интервале 5—45° С температура практически не влияет на изотерму экстракции HNO_3 , а изменение констант с температурой определяется изменением константы диссоциации кислоты в равновесной водной фазе.

Изменения энтальпии в процессе экстракции HNO_3 определены по температурным зависимостям констант и прямым калориметрическим измерением. Разница между соответствующими значениями ΔH описывается унитарно-упаковочным характером констант, выраженных через концентрации в молярной шкале. Проведено обсуждение изменения основных термодинамических функций.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила
25.XII.1972

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 6097—73 Дец. от 14 мая 1973 г.

УДК 541.124/.128

КИНЕТИКА НИТРОВАНИЯ КАРБАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. Новикова, В. Ф. Дегтярев, В. И. Шишкина

Кондуктометрическим методом в среде уксусной кислоты изучена реакция нитрования 1 и 5 н. HNO_3 карбазола при 60, 70, 80° С, 9-метилкарбазола при 20, 30, 40, 50° С, 3-нитрокарбазола при 70, 80, 90, 97° С HNO_3 . Кинетические кривые зависимости расхода азотной кислоты по времени в реакции нитрования представляли собой S-образные кривые.

Для описания скорости процесса нитрования использовали эмпирическое дифференциальное уравнение осложненных реакций, ведущих к увеличению скорости процесса

$$v = \frac{dz}{d\tau} = k z^n (1 - z)^n, \quad (1)$$

где $z = ([A_0] - [A]) / [A_0]$ — превращение исходного вещества в конечный продукт по времени τ , m и n — эмпирически сохраняющиеся порядки реакции, которые не определяются молекулярностью химического процесса, а представляют произвольную величину. После математической обработки опытных данных на ЭЦВМ «Проминь-М» при помощи метода множественной регрессии рассчитаны коэффициенты m и n в уравнении (1), равные для карбазола, 9-метилкарбазола и 3-нитрокарбазола соответственно: 0,59, и 0,23; 1,13 и 1,42; 0,63 и 0,12.

Показано, что реакция нитрования карбазола не катализируется конечным продуктом (3-нитрокарбазолом). Высказано предположение, что автокатализатором реакции является промежуточное соединение — нитроний-катион.

Данные кондуктометрических наблюдений за ходом реакции нитрования математически обрабатывали по уравнению автокаталитической реакции

$$\lg \frac{z}{1 - z} = \lg z_0 + 0,434k[A_0]\tau. \quad (2)$$